

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-92502

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月9日

C 01 B 7/19

7059-4G

// B 01 J 20/22

7203-4G

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 弗酸を貯蔵または輸送する方法

⑯ 発明者 瀬谷博道

武蔵野市吉祥寺北町3-5-8
-24

⑰ 特 願 昭55-166732

⑱ 出 願 昭55(1980)11月28日

⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑳ 発 明 者 小田吉男

横浜市保土ヶ谷区上菅田町435

㉑ 代 理 人 弁理士 内田明

外1名

㉒ 発 明 者 音馬敬

横浜市保土ヶ谷区新井町229

明 細 書

1 発明の名称 弗酸を貯蔵または輸送する方法

2 特許請求の範囲

(1) 弗酸とビリジンを反応せしめて得られる、

 $P_y \cdot (HF)_n$ 錯体 (P_y = ビリジン、 $n \geq 3$) 又は $P_y \cdot HCl$ 錯体と8当量以上の弗酸を反応せしめて得られる $P_y \cdot (HF)_m$ 錯体 ($m \geq 6$) を

貯蔵又は輸送し、所要の時期、場所において、

上記錯体 $P_y \cdot (HF)_n$ 又は $P_y \cdot (HF)_m$ を蒸留し、 $P_y \cdot (HF)_3$ と遊離された $(n-3)HF$ 又は $(m-3)HF$

とすることを特徴とする弗酸を貯蔵または輸

送する方法。

(2) $P_y \cdot (HF)_3$ を弗酸に添加して $P_y \cdot (HF)_n$ 又は $P_y \cdot (HF)_m$ を得る特許請求の範囲第(1)項の

弗酸を貯蔵または輸送する方法。

(3) 弗酸とビリジンを反応せしめて得られる

 $P_y \cdot (HF)_n$ 錯体 (P_y = ビリジン、 $n \geq 3$) 又は $P_y \cdot HCl$ 錯体と8当量以上の弗酸を反応せしめて得られる $P_y \cdot (HF)_m$ 錯体 ($m \geq 6$) を

貯蔵又は輸送し、所要の時期、場所において

上記錯体 $P_y \cdot (HF)_n$ 又は $P_y \cdot (HF)_m$ を蒸留し、 $P_y \cdot (HF)_3$ と遊離された $(n-3)HF$ 又は $(m-3)HF$ とし、この $P_y \cdot (HF)_3$ に塩酸を付加した後これを蒸留して $P_y \cdot HCl$ と遊離された

3HF とすることを特徴とする弗酸を貯蔵また

は輸送する方法。

(4) $P_y \cdot HCl$ にアンモニアを作用させ、生成する P_y を $P_y \cdot (HF)_n$ 錯体の原料に使用する特

許請求の範囲第(3)項の弗酸を貯蔵または輸送

する方法。

(5) $P_y \cdot HCl$ を $P_y \cdot (HF)_m$ 錯体の原料に使用す

る特許請求の範囲第(3)項の弗酸を貯蔵または

輸送する方法。

(6) 少なくとも8当量以上の弗酸と $P_y \cdot HCl$ を1、

1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエ

タン溶液中で反応せしめる特許請求の範囲第

(3)項の弗酸を貯蔵又は輸送する方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は弗酸を安全又は輸送する方法に関す
る。

弗酸は非常に腐食性が強く、特にわずかも水分が存在するとその腐食性は致命的な程大くなる。さらに、沸点が20℃であるので、常圧では大気圧以上の圧力を有する。従つて、通常は鉄製耐圧容器に充填して貯蔵したり輸送したりする。

しかし、この従来の方法では輸送コストの増大、使用時における諸種の安全対策などに弊害が大である等の欠点を有するものであつた。

そこで、本発明者等は、これら欠点を取除いた真に安全で取扱いの容易な低コストの貯蔵方法あるいは輸送方法を見出すことに努力した結果、本発明に到達したものであつて、本発明は、弗酸とビリジンを反応せしめて得られる $P_y \cdot (HF)_n$ 錯体 (P_y = ビリジン、 $n \geq 3$) 又は $P_y \cdot HCl$ 錯体と8当量以上の弗酸を反応せしめて得られる $P_y \cdot (HF)_m$ 錯体 ($m \geq 8$) を貯蔵又は輸送し、所要の時期、場所において、上記錯体 $P_y \cdot (HF)_n$ 又は $P_y \cdot (HF)_m$ を蒸溜し、 $P_y \cdot (HF)_3$ と遊離された $(n-3)HF$ 又は $(m-3)HF$ とすることを特徴とする

る弗酸を貯蔵または輸送する方法及び弗酸とビリジンを反応せしめて得られる $P_y \cdot (HF)_n$ 錯体 (P_y = ビリジン、 $n \geq 3$) 又は $P_y \cdot HCl$ 錯体と8当量以上の弗酸を反応せしめて得られる $P_y \cdot (HF)_m$ 錯体 ($m \geq 8$) を貯蔵又は輸送し、所要の時期、場所において上記錯体 $P_y \cdot (HF)_n$ 又は $P_y \cdot (HF)_m$ を蒸溜し、 $P_y \cdot (HF)_3$ と遊離された $(n-3)HF$ 又は $(m-3)HF$ とし、この $P_y \cdot (HF)_3$ に塩酸を付加した後これを蒸溜して $P_y \cdot HCl$ と遊離された $3HF$ とすることを特徴とする弗酸を貯蔵または輸送する方法を要旨とするものである。

即ち、弗酸を含有するビリジン・弗酸錯体 $P_y \cdot (HF)_n$ は腐食性のない安定な化合物であつて、一定量のビリジンに対して、可変量の HF がビリジン・弗酸錯体としてとりこまれうる。即ち、一定量のビリジンに対し n の大きい上記錯体を得れば大量の弗酸を貯蔵ないし運搬しうる。ビリジン・弗酸錯体自体は公知の物質であるが、これを弗酸の貯蔵、ないし輸送の手段に

用いることは全く新規なことであり、以下に記すような用い方はいまだどこにおいても示唆されていないものである。

さて、所要量の HF を含むビリジン・弗酸錯体は、これから容易に弗酸を取り出すことができなければ、弗酸の貯蔵手段、輸送手段として有用なものではない。

この点についても本発明者等は巧妙な手段を採用することにより、ビリジン・弗酸錯体より弗酸を容易に取り出すことができることを見出し、ここに初めて、弗酸を貯蔵し、あるいは輸送する方法を実用化できるようになしたものである。

錯体中のビリジン1モルに対する弗酸の量は任意に選ぶことが可能であるが、ビリジンの利用率を上げることから少くとも3モル以上、好ましくは8モル以上とすることがよい。(即ち、 n 又は $m \geq 3$ 好ましくは n 又は $m \geq 8$)

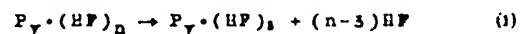
上限は特に限定されないが n 又は m が20以下好ましくは15以下がよい。

上記の如きビリジン・弗酸錯体はビリジンあるいはビリジン・塩酸錯体中に弗酸を吹き込むことにより容易に得られる。

次に、かようにして得られたビリジン・弗酸錯体は、弗酸の蒸気圧が低く従つて安全性の大きな安定な物質であつて、所要の期間貯蔵することが可能であり、また、これを極くありふれた容器、例えばポリエチレン製の容器に入れてどこにでも貯蔵輸送できる。

そして、所要の時期、場所において、以下のようして簡便に弗酸を取り出すことができる。

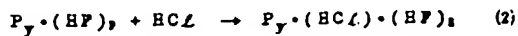
即ち、ビリジン・弗酸錯体を真空蒸溜すれば



の反応に従い、大部分の弗酸を遊離する。そして、 n の値が大きい場合にはわずかに3当量程度の弗酸が残つていてもビリジンの利用率は既に充分大きいから、 $P_y \cdot (HF)_3$ をもとの場所に戻してこれを $P_y \cdot (HF)_n$ を作るための原料として利用できる。

しかしながら、本発明者等はビリジンの利用率をより高めるためにこの³当量の弗酸も遊離させることが必要と考え、次のような簡便で、巧妙な手段を見出した。

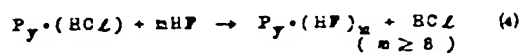
即ち、この $P_y \cdot (HF)_3$ に塩酸を作用させ



に従つて $P_y \cdot (HCl) \cdot (HF)_3$ なるビリジン・塩酸・弗酸錯体を得、これを真空蒸留することにより3当量の弗酸は容易に遊離され、



ビリジン塩酸錯体 $P_y \cdot (HCl)$ が生成される。このビリジン・塩酸錯体は元の場所に戻され、アンモニアと反応せしめてビリジンを再生するか、少なくとも8当量以上の弗酸と反応しめ



により $P_y \cdot (HF)_m$ として再生する。このようにして再生されたビリジンは再び弗酸との反応で

ビリジン・弗酸錯体を作るのに用いられる。また、生成される $P_y \cdot (HF)_m$ はこれ自体弗酸の貯蔵、輸送に用いることもできるし、また、新たに弗酸も付加して m の値をより大きくすることもできる。

また、上述の $P_y \cdot (HCl)$ に8当量以上の弗酸を作用させて $P_y \cdot (HF)_m$ を得る手段としては、この反応を1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン溶液中で行わせるのがよい。その理由は、上記溶液中で反応を行わせると、生成する $P_y \cdot (HF)_m (m \geq 8)$ は上記溶液に不溶であり、一方、遊離される塩酸は上記溶液に可溶であるため、生成系の $P_y \cdot (HF)_m$ と HCl が自動的に分離されることとなるため好都合であることによる。

以上、本発明をビリジンを用いる弗酸との錯体について説明してきたが、ビリジンに代えて、ピコリン、キノリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の有機アミンも同様に用いることができる。

実施例1

ビリジン1モルを入れた容器に弗酸ガス11モルを室温において注ぎ込み、 $P_y \cdot (HF)_{11}$ を2999得た。これをポリエチレン製のビンに入れ、栓をして、200日貯蔵後、これを取り出し、5mmHg下で150℃において蒸留した。遊離された弗酸は8モルであつた。次に、残つた $P_y \cdot (HF)_3$ 中の HF を遊離させるために室温で1モルの塩酸と反応させ $P_y \cdot (HCl) \cdot (HF)_3$ 1モルを得た。次に、これを、5mmHg、140℃で蒸留し、 $P_y \cdot HCl$ 1モルと弗酸3モルを得た。

さらに、この $P_y \cdot HCl$ 1モルに室温でアンモニア1モルを作用させ、ビリジンを再生した。上記の如く、処理された弗酸は11モルで、最初に貯蔵した時の量と同じでロスは無であつた。また、以上の操作は非常に簡便に行うことができた。

実施例2

実施例1と同様にして得られた $P_y \cdot HCl$ 1モルを1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオ

ロエタンを1000cc入れた容器に入れ、融解液とした。

次に、これに弗酸14モルを注入し、 $P_y \cdot HCl$ と反応させた。反応生成物はきれいに2相に分れ、上層は $P_y \cdot (HF)_{14}$ で、下層は塩酸を溶解した1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンであつた。

実施例3

実施例1においてビリジンの代りにトリエチルアミンを用いた。結果は実施例1と同様弗酸のロスは無で保存率は100%であつた。

実施例4

実施例2においてビリジンの代りにキノリンを用いた。結果は実施例2と同様、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン溶液の上に上層としてキノリン・弗酸錯体が分離された。

実施例5

実施例1と同様にして得られた $P_y \cdot (HF)_{14}$ モルをポリエチレン製のビンに入れ、栓をして蒸

に乗せて100回輸送し、そこで実施例1と同様にして、弗膜を遊離せしめた。弗膜のロスは無であつた。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一